

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-089868

(43)Date of publication of application : 24.03.1992

(51)Int.Cl.

C08L 91/06  
C08F 6/04  
// C09J191/06

(21)Application number : 02-207038

(71)Applicant : NIPPON WAX POLYMER KAIHATSU  
KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 03.08.1990

(72)Inventor : KATAYAMA YOSHIHISA

## (54) MOLECULAR WEIGHT FRACTIONATION WAX FROM SOLID WAX

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a plurality of molecular weight fractionation waxes having a melting peak temperature, a heat of melting of crystal, and a difference between the initiation point and the end point of melting of crystal respectively in a specified range and easy to produce, by the extractive fractionation of solid wax using the supercritical gas extraction method.

CONSTITUTION: A solid wax (e.g. polyethylene wax) is put in a pressure extraction tank, where it is extracted and dissolved by using supercritical carbon dioxide. The extracted and dissolved wax is transferred to a separation tank, and the pressure is reduced so that waxes are separated by deposition in consecutive order from that of higher melting point, thus producing molecular weight fractionation waxes having a melting peak temperature of -35 to 130°C, determined by a differential scanning calorimeter, a heat in melting of crystal of 150-260 J/g, and a difference between the initiation point and the end point of melting of crystal of 40-50°C through a plurality of fractionations. These waxes are suitably used for heat-sensitive paper, thermosensor, hot-melt adhesives, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-89868

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 91/06  
C 08 F 6/04  
// C 09 J 191/06

識別記号

LSG  
MFK  
JAK

庁内整理番号

6770-4 J  
8016-4 J  
6770-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)3月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 固体ワックスよりの分子量分別ワックス

⑯ 特 願 平2-207038

⑰ 出 願 平2(1990)8月3日

⑱ 発 明 者 片 山 義 久 岡山県岡山市門田屋敷1-4-29

⑲ 出 願 人 株式会社日本ワックス 岡山県岡山市中山下2丁目1番77号  
ポリマー開発研究所

⑳ 代 理 人 弁理士 森 廣三郎

明 細 書

1. 発明の名称

固体ワックスよりの分子量分別ワックス

2. 特許請求の範囲

1. 固体ワックスを超臨界ガス抽出法により抽出分別した分別ワックスであり、その示差走査熱量計による融解ピーク温度が $-35^{\circ}\text{C}$ ～ $130^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、結晶融解熱が $150\text{J/g}$ ～ $260\text{J/g}$ の範囲であり、結晶融解の開始温度と終点温度の差が $40^{\circ}\text{C}$ ～ $5^{\circ}\text{C}$ の範囲にある、分別数が複数である固体ワックスよりの分子量分別ワックス。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、固体の原料ワックスから超臨界ガス抽出により複数に分離してなる融点の相違し、かつ溶融開始温度と完了温度幅及び融解エネルギーが各々特定された分別ワックスであって、感熱紙、サーモセンサー、ホットメルト接着剤などに有用なワックスに関するものである。

〔従来の技術及び解決しようとする課題〕

チグラー法低重合度ポリオレフィン石炭系合成ワックス、フィッシャートロプシュワックス等の合成ワックス、石油系パラフィンワックス、天然ワックスを利用して、これらを分子量分別された融点の異なるワックスの要求が当産業界に強い。特に、近年、融点幅の小さいもの、すなわち、溶融開始温度と溶融完了温度の幅が小さく、かつ溶融エネルギーの大なるワックスが感熱紙、感熱紙、蓄熱材、ホットメルト接着剤などに強く求められている。

しかしながら、現在、チグラー法低重合度ポリオレフィン、すなわち、ポリエチレン製造時に副産される低重合度ポリエチレン、あるいはエチレン又はこれを主成分として重合された低重合度ポリエチレンなどは、上記の産業上の要求に程遠い。特に融点幅で極めて不満足なものである。

従来、石油系のワックスの溶剤分別により、いくつかの融点を持ったものが提供されているが、種々の所望融点、その融点幅などの点、更には、その製法に難点がある。例えば、有機溶剤による

再結晶法、発汗法などは、溶剤を多量に使用すること、発汗のための高温長時間処理などによる製法の簡雑さ、得られる分別ワックスの純度等、多くの課題がある。したがって、融解挙動が要求に満足された種々のワックスを提供する技術及びワックス使用上の要求を満たした所望融点と特定の融解挙動を有したワックスは、提供されていないのが現状である。

一方、本発明で用いる超臨界ガス抽出法そのものは、よく知られた技術であり、天然物よりある成分の抽出、例えばコーヒー生豆のカフェイン抽出、魚油の抽出、ビールホップの抽出などへの応用などが知られている。

また、高分子物質の超臨界ガス抽出については、ポリジメチルなど一部の高分子について検討されている例はあるが、ワックスについての抽出分割についてはその検討例は見当たらない。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者はワックス、すなわち低分子量ポリマーを超臨界ガス抽出法により、分子量分別すること

を鋭意検討し、それが極めて効率よく種々の融点のものに分別されること、更に驚くべきことには、その分別されたワックスが、最近感熱紙その他で要求の強くなっている融解挙動のシャープな、すなわち融解温度幅の狭い融解エネルギーの大きなものであることを見出し、本発明に至ったものである。

本発明は、エチレンを主成分としてなる低重合度ポリエチレン、その他合成ワックス、石油系パラフィンワックス、天然ワックス等の固体ワックスを超臨界ガス抽出法により抽出分別した分別ワックスであり、その示差走査熱量計による融解ピーク温度が $-35^{\circ}\text{C}$ ～ $130^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、結晶融解熱が $150\text{J/g}$ ～ $260\text{J/g}$ の範囲であり、結晶融解の開始温度と終点温度の差が $40^{\circ}\text{C}$ ～ $5^{\circ}\text{C}$ の範囲にある、分別数が複数である固体ワックスよりの分子量分別ワックスであることを特徴とするものである。

ここにいう分別ワックスは、原料ワックスの種類によって、液状の場合もあるが、大部分がワッ

クスであるので、液状の分別物も含めた総称である。

原料ワックスとしては、ポリエチレン製造時(第2成分としてプロピレン、ブチレン等共重合されることも多い)副生されるエチレンを主成分とする低分子量ポリエチレンであり、分子量としては、炭素数5～1000のものを主成分とし、ピーク炭素数としては20～200の低分子量ポリエチレンである。その他、石炭系ワックスあるいはその中間原料、フィッシュアトロブシュワックス、あるいはその中間原料などの合成ワックス又はその中間原料、石油系ワックス又はその中間原料、すなわちスラックワックス、スケールワックス等、更には天然ワックス等の各種ワックス類が採用され得る。

超臨界ガス抽出法によるワックスの分子量分別は、基本的には炭酸ガス( $\text{CO}_2$ )を超臨界状態(高压状態)にして原料ワックスを超臨界状態の $\text{CO}_2$ に抽出溶解させ、その抽出溶解されたワックスを含む $\text{CO}_2$ を減圧させて抽出溶解されたワックスを析出

させる分解方法である。

一例を以て更に詳しく説明するならば、耐圧抽出ベツセル(抽出槽)にポリエチレンワックスを投じ、 $130^{\circ}\text{C}$ 、300気圧の超臨界状態の炭酸ガスでほとんど抽出溶解させる。これを250気圧に減圧して別の耐圧ベツセル(分離槽)に移すと、ここで高融点部分のポリエチレンワックスが析出分離される。更に未分離のワックスを含んだ $\text{CO}_2$ を200気圧に減圧し他の分離槽に移せば、次の高融点部分が分離される。これを繰り返す、すなわち、10段階の減圧操作を行なうなら、原料ポリエチレンは分子量で10分割されることになる。

超臨界状態の $\text{CO}_2$ の圧力温度変化、特に圧力へのワックスの抽出溶解性が大きく、しかも、驚くべきことに低分子量ポリエチレン(ワックス)の分子量によってその依存性が大きく違うことを見出し、結晶融点(ピーク)の任意なもので、かつ結晶融解温度幅の小さいもの、融解エネルギーの大きなものを提供できることになったものである。

したがって、分離操作の数(減圧圧力の違いの

数)を増大するほど、また、減圧圧力の2点の圧力差を小さくするほど分割されたワックスの結晶融解温度幅は小さくなる。ワックス使用上から、より有利な方向にいく。しかし、製造上の観点とワックス使用上の観点を両者を考慮すれば、前記した融解挙動を持つ分別ワックスが好ましい範囲である。

分離操作の基本は上記の通りであり、最初の抽出溶解のとき、全てのワックスを溶解させてもよいし、一部高融点ワックスを残す条件である、より低圧の条件をとっても差しつかえない。

更には、抽出溶解したワックス混合ガスを前記のように逐次減圧させる方法をとってもよいし、また、抽出槽で抽出条件を逐次変えて、分別ワックスを得る方法もとられる。

抽出ガスとしては、 $\text{CO}_2$ が種々の観点より取扱いやすく望ましいが、エタン、エチレン、プロパンなどの超臨界ガス等も採用され得る。更に、これらのガスに一部有機溶剤(トルエン等)を加えることもできる。抽出温度は、室温～300℃までの

範囲で行なわれるが、抽出溶解効率からは、100℃～200℃が好ましい。

抽出時の圧力は、その媒体(ガス)超臨界状態になる圧力であればよいが、 $\text{CO}_2$ の場合は抽出温度によっても違うが、75～300気圧である。分離時の圧力は、抽出時の圧力以下の圧力を適宜選択すればよい。

分割されたワックスは示差走査熱量計による融解ピーク温度が $-35^{\circ}\text{C}$ ～ $130^{\circ}\text{C}$ の範囲のものであり、結晶融解熱が $150\text{J/g}$ ～ $260\text{J/g}$ であり、望ましくは $180\text{J/g}$ ～ $260\text{J/g}$ 、更に望ましくは $200\text{J/g}$ ～ $260\text{J/g}$ がよい。

また、結晶融解温度幅は $40^{\circ}\text{C}$ ～ $5^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは $30^{\circ}\text{C}$ ～ $5^{\circ}\text{C}$ 、更に望ましくは $20^{\circ}\text{C}$ ～ $5^{\circ}\text{C}$ がよい。

融解温度幅が $40^{\circ}\text{C}$ より大きくなると、また、融解エネルギーが $150\text{J/g}$ より小さくなるとサーモセンサのセンサー機能が悪化し、感熱紙、リボンなどの場合鮮明さが欠け、また、蓄熱材の場合、蓄熱、放熱機能が不十分となり、ホットメルト接着剤の場合、耐熱接着性が不十分となる。

また、反対に融解温度幅が $5^{\circ}\text{C}$ より小さくなると、融解エネルギーが $260\text{J/g}$ より大きくなると、性能としては優れるが原料ワックスよりの各分別ワックスの収率が低下する。そして、コスト高になる欠点が生じる。

#### 【作用及び効果】

固体ワックスを超臨界ガス抽出により分別すると、変性を受けることがなく、温度・圧力の変化する抽出槽を増すだけで、所望数の分別ワックスが得られる。また、溶媒がガス態であるから、溶媒の分離、回収が容易で目的に応じた分別体を得られる。分別ワックスの場合、示差走査熱量計による融解ピーク温度が $-35^{\circ}\text{C}$ ～ $130^{\circ}\text{C}$ の範囲で分別可能で、結晶融解熱が $150\text{J/g}$ 以上のもので結晶融解の開始温度と終点温度の差が $40^{\circ}\text{C}$ 以下のものが容易に得られる。

本発明で得られた分別ワックスは前記の用途などに極めて有用なことは、その特性からみても明らかである。このとき、分別ワックスを併せて使用すること、また、既存のワックス、更には他の

樹脂と混合使用して、広範囲な用途に対応することを可能とした。

#### 【実施例】

チーグラール触媒によりエチレンを主体として重合してポリエチレンを製造するときの副生物である低分子量ポリエチレンであって、炭素数ピーク40のものを耐圧槽に入れ、 $130^{\circ}\text{C}$ に保ち $\text{CO}_2$ を300気圧の状態で封入する。これを300気圧～75気圧の間を18に分割した圧力を有する抽出槽へ順次移行させていき、第1～第18抽出槽より各々分別ワックスを得た。

示差走査熱量計には、リガクDSC8230を用い、ワックス試料を融点以下 $50^{\circ}\text{C}$ に保ち $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上で昇温し、 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ の融解状態で5分保持し、これを $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で降温し、再度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温したときの結晶融解パターンより開始温度(on set temperature; A)と終点温度(end point temperature; B)の差を結晶融解温度幅とし、C～DとピークEで囲まれた間の吸熱量を結晶融解エネルギーとした。これらは第1図に示す通りである。

上記ワックスの示差走査熱量計の第1図に示す熱挙動により得られたデータを第1表に示す。

第1表

分別 No	融解ピーク温度 (℃)	融解エネルギー (J/g)	結晶融解温度幅 (℃)
1	-25	152	35
2	32	192	30
3	40	197	25
4	50	195	33
5	60	205	27
6	67	210	28
7	73	220	25
8	78	228	24
9	83	230	25
10	88	225	23
11	92	240	18
12	97	230	13
13	100	227	12
14	104	232	15
15	107	235	9
16	109	230	9
17	112	235	12
18	118	230	10

第1表の結果から明らかなように、固体ワックスを超臨界ガス抽出法により抽出分別したものは、広範囲の炭素数であって、それぞれの分子量分布のシャープな高純度の分別ワックスが得られている。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は示差走査熱量計による測定結果を示すグラフである。

以 上

出願人 株式会社日本ワックスポリマー開発研究所

代理人 井 理 士 森 廣 三 郎

第1図

